

PCT/EP04/11917



21 10 2004

RECEIVED
03 NOV 2004
WIPO PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. MI2003 A 002040 del 21.10.2003

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

26 LUG. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

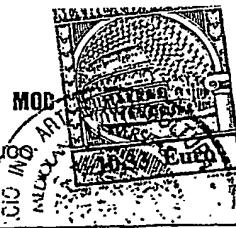
IL FUNZIONARIO

Signa E. MARINELLI

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

N.G.
SP

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione DE NORA ELETTRODI S.P.A.Residenza MILANOcodice 13, 12, 16, 60, 15, 62) Denominazione Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome cod. fiscale denominazione studio di appartenenza via n. città cap (prov) C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario COME SOPRAvia Dei Canzi n. città MILANO cap 20134 (prov) MI

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) gruppo/sottogruppo DISPOSITIVO DI RAFFREDDAMENTO PER TESTATA CELLE DI ELETTROLISI CLORO-ALCALI A
CATODO DI MERCURIOANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA: DATA cognome nomeN° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

1) OLDANI Dario 3) PERAGINE SALVATORE
2) FRANCIS David 4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOLGIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1) <u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>
2) <u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>	<u></u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) <input type="checkbox"/> PROV	n. pag. <u>18</u>	rassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) <input type="checkbox"/> PROV	n. tav. <u>A</u>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) <input type="checkbox"/> RIS		lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) <input type="checkbox"/> RIS		designazione inventore
Doc. 5) <input type="checkbox"/> RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) <input type="checkbox"/> RIS		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) <input type="checkbox"/>		nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro 1291,80 obbligatorioCOMPILATO IL 20/10/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) R. GazzanigaCONTINUA SI/NO Renato Gazzaniga, Amministratore DelegatoDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO codice 515VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MT2003A 002040 Reg. AL'anno DUEMILATRE, il giorno VENTUNO, del mese di OTTOBREIl(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di BREVETTO, BO togli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE timbro
dell'Ufficio

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE
A. MARCHETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MT2003A 002040

REG. A

DATA DI DEPOSITO 12/11/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO 12/12/2003

D. TITOLO

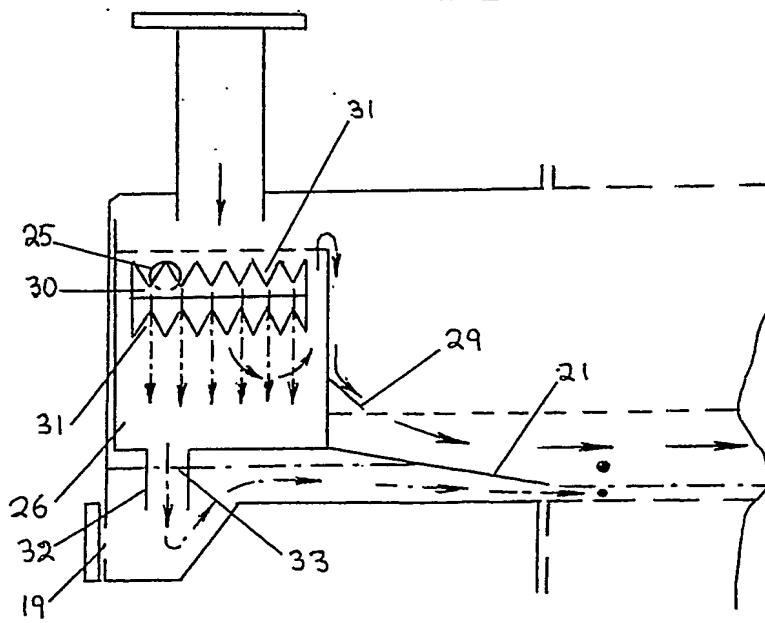
DISPOSITIVO DI RAFFREDDAMENTO PER TESTATA CELLE DI ELETTROLISI
CLORO-ALCALI A CATODO DI MERCURIO

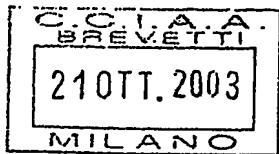
L. RIASSUNTO

L'invenzione descrive innovativi dispositivi da installare all'interno di testate di entrata del tipo a secco per celle di elettrolisi cloro-alcali a catodo di mercurio, sia di nuova costruzione sia già esercite. I dispositivi aumentano lo scambio termico fra mercurio di riciclo e salamoia di alimentazione con l'obiettivo di ridurre sostanzialmente la temperatura del mercurio. I dispositivi sono costituiti da un primo elemento destinato a suddividere il flusso di mercurio in una dispersione fine e stabile di filetti e gocce e da un secondo elemento in grado di aumentare il livello di salamoia per consentire il suo prolungato contatto con il mercurio. L'abbassamento della temperatura del mercurio al di sotto del valore critico di 90-95°C determina un vantaggioso prolungamento della vita utile del rivestimento interno delle testate.

M. DISEGNO

FIG. 6





DE NORA ELETTRODI S.p.A.

M

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: DE NORA ELETTRODI S.p.A.

DESCRIZIONE DELLA TECNOLOGIA NOTA

MI 2003 A 002040

La produzione di cloro tramite l'elettrolisi di soluzioni di cloruri alcalini, in particolare cloruro di sodio e cloruro di potassio (nel seguito salamoia), viene attualmente condotta con tre diversi processi, rispettivamente a membrana a scambio ionico, a diaframma poroso e a catodo di mercurio. Quest'ultimo tipo si basa su una tecnologia nota da tempo che ha visto un continuo miglioramento della struttura delle celle (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Vol. A6, pag. 416) mirato essenzialmente alla diminuzione del consumo di energia elettrica e all'abbattimento del rilascio di mercurio nell'ambiente.

Il problema della riduzione del consumo di energia è stato affrontato con successo grazie alla sostituzione degli originali anodi di grafite con anodi di titanio attivati con un rivestimento catalitico a base di ossidi di metalli del gruppo del platino che sono anche vantaggiosamente caratterizzati da lunga vita operativa. Quest'ultimo aspetto ha permesso di diminuire sostanzialmente la frequenza di fermata delle celle imposta dalle procedure di sostituzione degli anodi di grafite soggetti a corrosione alquanto intensa. Poiché la fermata per manutenzione rappresenta un momento critico per quanto riguarda il rilascio di mercurio nell'ambiente, è evidente il beneficio apportato dagli anodi di titanio attivato anche sotto questo punto di vista. Una riduzione di perdita di mercurio è stata inoltre consentita dall'impiego ordinario di sale ricristallizzato che, naturalmente a fronte di un maggiore costo, permette di minimizzare la quantità di fanghi inquinati da mercurio spurgati dalla sezione di purificazione della salamoia. Infine, una ulteriore diminuzione del rilascio di mercurio in particolare nelle acque è stata realizzata



grazie alla eliminazione del lavaggio con acqua demineralizzata effettuato convenzionalmente sul mercurio di riciclo e sull'amalgama rispettivamente prima dell'ingresso nella testata di entrata e dopo l'estrazione dalla testata di uscita. In questo caso le due testate sono definite dai tecnici del campo come testate a secco.

Come conseguenza di questo insieme di provvedimenti si può oggi dimostrare che il rilascio di mercurio da un impianto ben disegnato e correttamente condotto non supera 1 grammo/tonnellata di cloro prodotto rispetto al valore di 10 grammi di una decina di anni fa (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Vol. A6, pag. 424).

L'adozione delle testate a secco, tuttavia, ha comportato un più veloce deterioramento dell'ebanite o delle gomme sintetiche o naturali opportunamente vulcanizzate utilizzate solitamente come rivestimento delle testate di entrata costruite in acciaio al carbonio. Il problema che si è notato è dato dall'attacco chimico relativamente rapido del rivestimento come conseguenza della sovrapposizione dell'aggressività dei fluidi, in particolare del cloro, con la temperatura significativamente più elevata del mercurio che si trova ad entrare in cella a circa 120°C: questo livello di temperatura deriva in modo diretto dalla mancanza di raffreddamento conseguente alla eliminazione del lavaggio con acqua demineralizzata e dall'assenza di dispositivi esterni di scambio termico come preferito per semplicità di installazione. Si verifica inoltre una evidente perdita di adesione del rivestimento all'acciaio al carbonio sottostante, con la conseguenza di rendere critici i transitori termici di avviamento e fermata. Ad aggravare la situazione concorre infine la difficoltà, per non dire impossibilità, di riparazione delle zone danneggiate.

Tutto questo costringe gli operatori ad effettuare fermate per procedere alla sostituzione delle testate deteriorate con testate nuove mediamente ogni 3 – 4 anni. La sostituzione introduce a sua volta un problema addizionale che rende ancor più onerosa la già costosa operazione: il rivestimento della testata smontata contiene infatti quantità non trascurabili di prodotti fortemente tossici come diossine e composti furanici, generati per reazione con il cloro alle temperature di esercizio delle celle. Ne consegue una notevole complicazione delle operazioni di distacco della gommatura usurata e un costo rilevante per lo smaltimento.

Per superare il problema sono stati proposti diversi tipi di rivestimento dotati di maggiore inerzia chimica e applicati con procedure diverse: un esempio è dato in US 6,200,437, assegnato a Bayer AG, Germania, in cui si descrive l'uso di polimeri fluorurati come polivinilidenuoruro (PVDF), policlorotrifluoroetilene (PCTFE) e copolimero tetrafluoroetilene - esafluoropropilene (FEP). Tuttavia, l'utilizzazione delle procedure di applicazione descritte da US 6,200,437 è fattibile ad esempio per il rivestimento delle pareti laterali delle celle, mentre è praticamente non possibile per le testate in ragione della struttura assai complicata con presenza di numerosi spigoli.

Problematiche del tutto simili sono presentate dalle testate realizzate integralmente in materiale plastico, ad esempio policiclopentadiene, commercializzato sotto il marchio Telene® da BFGoodrich Co./USA, o altri tipi di polimeri eventualmente rinforzati con fibre di vetro, fibre aramidiche come poliparafenilen tereftalamide (commercializzato come Kevlar® da DuPont/USA) o fibre di carbonio. Anche se si possono realizzare vite operative marginalmente più prolungate, comunque non più lunghe di 6-7 anni, questa soluzione incontra poco successo presso gli operatori degli impianti in quanto è caratterizzata da costi di



costruzione sostanzialmente superiori e da una rigidità di disegno, dovuto alla necessità di usare stampi, che rende problematica l'adozione di modifiche migliorative.

Lo scopo dell'invenzione è quello di superare le limitazioni costruttive delle testate di entrata cella che caratterizzano la tecnica nota.

Sotto un primo aspetto la presente invenzione è diretta ad un dispositivo in grado di assicurare una vita operativa di gran lunga superiore ai rivestimenti di uso convenzionale nelle testate attuali.

Sotto un secondo aspetto il dispositivo dell'invenzione ottiene il risultato di assicurare una prolungata vita operativa tramite la riduzione della temperatura con cui il mercurio di riciclo entra nella cella.

Secondo un terzo aspetto dell'invenzione il dispositivo realizza la riduzione della temperatura del mercurio di riciclo prima della sua entrata in cella mediante uno scambio termico fra il mercurio e la salamoia di alimentazione effettuato all'interno della testata di entrata operante a secco.

Secondo un quarto aspetto dell'invenzione lo scambio termico fra mercurio e salamoia di alimentazione è intensificato grazie alla dispersione del mercurio in filetti e/o gocce cadenti attraverso la salamoia.

Secondo un quinto aspetto dell'invenzione il dispositivo costituisce un oggetto precostruito che viene installato all'interno di testate di entrata nuove o già esercite indipendentemente dal tipo di disegno e dimensione.

Secondo un sesto aspetto dell'invenzione il dispositivo è facilmente riparabile in caso di danneggiamenti accidentali, in particolare danneggiamenti meccanici prodotti durante la fase di trasporto dal fabbricante all'impianto utilizzatore e durante le fasi montaggio sulle celle e di manutenzione generale dell'impianto.





Infine, secondo un ulteriore aspetto dell'invenzione la testata di entrata equipaggiata con il dispositivo consente di minimizzare il profilo di temperatura all'interno delle celle con una distribuzione della densità di corrente fisiologicamente migliore.

L'INVENZIONE

Sotto un primo aspetto, l'invenzione consiste in una testata di entrata per cella cloro-alcali a catodo di mercurio operante a secco, dotata di una tubazione di alimentazione della salamoia, di una feritoia per l'ingresso del mercurio di riciclo e di un deviatore per la formazione di un film mobile di mercurio a spessore predefinito, provvista inoltre di un dispositivo interno di scambio termico fra la salamoia alimentata ed il mercurio di riciclo. In una forma di realizzazione preferita, il dispositivo di scambio termico detto dispositivo interno comprende un elemento preposto alla dispersione del mercurio di riciclo, ad esempio costituito da un serbatoio di distribuzione provvisto di fori o da un vassoio orizzontale con bordo rialzato, ed un secondo elemento deputato all'innalzamento del livello della salamoia di alimentazione, ad esempio una scatola provvista di stramazzo.

Sotto un secondo aspetto, l'invenzione consiste in una cella cloro-alcali a catodo di mercurio che comprende una testata di entrata a secco provvista di dispositivo interno di scambio termico fra la salamoia alimentata ed il mercurio di riciclo.

Sotto un terzo aspetto, l'invenzione consiste in un processo di elettrolisi cloro-alcali in cella a catodo di mercurio condotto nella cella dell'invenzione e caratterizzato da una distribuzione termica longitudinale uniforme.

L'invenzione sarà descritta nel seguito facendo ricorso alle figure allegate, che hanno mera funzione esemplificativa e non intendono limitarne in alcun modo lo scopo.



DESCRIZIONE RIASSUNTIVA DELLE FIGURE

- Figura 1: sezione longitudinale di una cella di elettrolisi cloro-alcali a catodo di mercurio dotata di dispositivo di lavaggio con acqua demineralizzata effettuato prima la testata di entrata e dopo la testata di uscita
- Figura 2: vista frontale (A) e relativa sezione trasversale secondo la linea O – O (B) di una testata di entrata operante a secco
- Figura 3: sezione trasversale di una testata di entrata operante a secco in una prima realizzazione dell'invenzione
- Figura 4: sezione trasversale di una testata di entrata operante a secco in una seconda realizzazione dell'invenzione
- Figura 5: sezione trasversale di una testata di entrata operante a secco in una terza realizzazione dell'invenzione
- Figura 6: sezione trasversale di una testata di entrata operante a secco in una quarta realizzazione dell'invenzione

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE FIGURE

Nella figura 1 è schematizzata una sezione di cella cloro-alcali a catodo di mercurio in cui (1) indica gli anodi di titanio attivato provvisti di film catalitico per l'evoluzione del cloro, (2) il catodo costituito da uno strato di mercurio fluente sul fondo di acciaio al carbonio (zona tratteggiata), (3) l'alimentazione della salamoia, (4) il livello della salamoia nella cella, (5) il disamalgamatore dove l'amalgama forma per reazione con acqua demineralizzata soda o potassa caustica (6), idrogeno (7) e mercurio (8) da riciclare alla cella tramite la pompa (9), (10) l'uscita del cloro, (11) e (12) le sezioni di lavaggio del mercurio di riciclo prima della testata di entrata (13) e dell'amalgama a valle della testata di uscita (14). Con i termini di testata di entrata e testata di uscita si intende indicare le sezioni



connesse rispettivamente alla parte iniziale della cella con lo scopo di garantire l'alimentazione uniforme non turbolenta della soluzione di cloruro di sodio o potassio e del mercurio di riciclo e alla parte terminale della cella per la separazione dell'amalgama di sodio dalla salamoia diluita contenente cloro disciolto.

Per la migliore comprensione dell'invenzione è opportuno descrivere il funzionamento della testata di entrata a secco schematizzata nella figura 2 come vista frontale (A) e come sezione trasversale secondo la linea O – O, dove (15) indica la tubazione di alimentazione della salamoia a circa 60°C (8-18 m³/ora a seconda della densità di corrente e delle dimensioni delle celle), (16) un distributore cilindrico orizzontale dotato lungo la generatrice inferiore di perforazioni attraverso cui la salamoia percola, (17) il livello della salamoia (linea a tratteggio uniforme), (18) l'atmosfera gassosa costituita essenzialmente da cloro e vapore d'acqua, (19) la feritoia di ingresso del mercurio di riciclo a circa 120°C proveniente dal circuito del disamalgamatore (4-8 m³/ora a seconda della densità di corrente e delle dimensioni delle celle), (20) il livello del mercurio (linea a tratti e punti), (21) un deviatore che consente di introdurre nella cella (22) uno strato mobile di mercurio di spessore predefinito attraverso il passaggio (23), (24) il corpo della testata in acciaio al carbonio rivestito con un foglio continuo di gomma vulcanizzata.

Il flusso del mercurio e della salamoia indicato dalle frecce di figura 2 è sostanzialmente di tipo laminare ed è caratterizzato da tempi di contatto assai ridotti che non consentono di realizzare alcun significativo scambio termico: in effetti sono state misurate temperature della salamoia (34) e del mercurio (35) in corrispondenza dell'entrata nella cella 22 differenti per solo 4-5°C rispetto ai valori

M

di alimentazione.

Con le condizioni operative sopra indicate la gommatura, ispezionata dopo un anno di funzionamento risulta in genere già caratterizzata da uno sfarinamento esteso a tutta la superficie e da una corrosione sotto forma di solco profondo circa 1 millimetro approssimativamente in corrispondenza del livello del mercurio. Lo sfarinamento è attribuibile alla reazione con il cloro dell'atmosfera gassosa, la formazione dei canali alla presenza di sostanziali quantità di ipoclorito e clorato nel velo di liquido presente nell'interstizio formato dal menisco del mercurio contro la parete gommata.

L'esperienza industriale indica che le reazioni chimiche alla base dei tipi di deterioramento descritti sono assai sensibili alla temperatura, in particolare quando questa supera il livello critico di 90-95°C.

Partendo da questa base di conoscenze gli inventori hanno studiato l'efficienza di modifiche del disegno delle testate di entrata con l'obiettivo principale di abbattere la temperatura del mercurio nel punto di ingresso in cella. In particolare sono stati considerati i dispositivi interni di scambio termico illustrati di seguito, adatti ad essere installati sulle testate di entrata esistenti o di nuova costruzione indipendentemente dal tipo di modello e dalle dimensioni e costituiti da un primo elemento di dispersione del mercurio di riciclo e preferibilmente da un secondo elemento di innalzamento del livello della salamoia:

- testata di entrata A, rappresentata in figura 3, dotata unicamente del primo elemento costituito da un distributore cilindrico orizzontale connesso ad una delle pareti laterali e perforato lungo la generatrice inferiore per la distribuzione del mercurio, identificato con (25). Nella figura è schematizzata una sezione di testata in cui la feritoia (19) è sigillata con una lastra





guarnizione perimetrale di tenuta. Le altre parti costituenti della testata erano del tutto uguali a quelle già identificate in figura 2.

- testata di entrata B, rappresentata in figura 4, analoga alla testata A e ulteriormente equipaggiata con il secondo elemento costituito da una scatola (26) diretta a stabilire, tramite lo stramazzo (27), un nuovo livello (28) della salamoia con l'obiettivo di aumentare lo scambio termico con il mercurio. La scatola (26) era inoltre provvista di uno smorzatore (29) dell'energia cinetica della salamoia in caduta dallo stramazzo (27), con lo scopo di prevenire indesiderate turbolenze dello strato di mercurio
- testata di entrata C, rappresentata in figura 5, analoga alla testata B, ma equipaggiata con il primo elemento comprendente un vassoio orizzontale (30) provvisto di bordo rialzato, installato all'interno della scatola (26) e in particolare al di sotto del livello (28) della salamoia. Il bordo rialzato era dotato di una molteplicità di aperture superiori (31), con sezione di passaggio triangolare (in realizzazioni meno preferite, anche se sempre valide, il bordo rialzato può anche essere privo di aperture o la sezione di passaggio delle aperture può anche avere diversa forma geometrica, ad esempio rettangolare). La molteplicità di aperture era diretta a realizzare una dispersione del flusso di mercurio in una molteplicità di filetti e gocce. L'alimentazione del mercurio al vassoio era ancora realizzata con un distributore cilindrico orizzontale perforato (25) fissato alla parete laterale della testata con la feritoia (19) sigillata. In alternativa è possibile ricorrere per l'alimentazione del mercurio ad un tubo verticale collegato tramite una opportuna connessione alla feritoia (19) di alimentazione che in questo caso non è ovviamente sigillata, o ad un tubo coassiale interno alla tubazione di alimentazione della salamoia (15) con la



feritoia (19) anche in questo caso sigillata. Quest'ultima soluzione è particolarmente interessante per la sua semplicità costruttiva, con però lo svantaggio di introdurre un maggiore battente sulla circolazione del mercurio, che con certi tipi di pompe (elemento (9) in figura 1) può tradursi in minori portate.

- testata di entrata D, rappresentata in figura 6, analoga al tipo C, ma con il bordo del vassoio provvisto di una duplice molteplicità di aperture superiori e inferiori (31) con sezione di forma triangolare.

Le scatole (26) delle testate B, C e D dirette a realizzare l'innalzamento del livello della salamoia erano fornite sulla parete di fondo di uno o più condotti (32) per lo scarico del mercurio che formava un livello (33) al loro interno in modo da obbligare la salamoia a defluire sopra gli stramazzi (27).

I distributori perforati (25), i vassoi (30) con i relativi bordi, le scatole (26) e le tubazioni di collegamento erano realizzati in titanio e preferibilmente mantenuti elettricamente isolati dall'acciaio al carbonio delle testate. E' chiaro che, vista la semplicità del disegno, questi elementi possono essere costruiti ugualmente bene con altri materiali, purché resistenti alle severe condizioni di esercizio tipiche delle celle cloro-alcali: ad esempio si può pensare di ricorrere a materiali polimerici come il già citato Telene® o ancor meglio a materiali perfluorurati facilmente stampabili e saldabili, come PVDF, FEP, PCTFE. I condotti (32) erano costruiti con tubo di politetrafluoroetilene (PTFE). Sono anche accettabili condotti in metallo purché rivestito con materiale elettricamente isolante.

Le testate A, B, C e D, dotate al loro interno di gommatura commercializzata sotto il marchio Akorros® CS 1710 da A. Tamburini & C. S.r.l./Italia, sono state installate ognuna su una cella di un circuito industriale di celle cloro-alcali a catodo di



mercurio contraddistinto dalle seguenti caratteristiche:

- Salamoia alimentata a circa 60°C con portata media di 8 m³/ora/cella
- Mercurio alimentato a circa 120°C con portata media di 4 m³/ora/cella
- Corrente di funzionamento: 180 kA/cella, corrispondenti ad una densità di 12 kA/m²
- Anodi in titanio attivato dotati di rivestimento catalitico a base di ossido misto di rutenio – iridio – titanio
- Termocoppie inserite in ciascuna delle quattro celle sperimentali e in particolare nella salamoia all'ingresso in cella (indicata come (34) in figura 3), nel mercurio immediatamente a valle del passaggio (23) (indicato come (35) in figura 3), e nelle tubazioni di adduzione del mercurio e di alimentazione della salamoia

Prima di iniziare il funzionamento si è controllato il comportamento idraulico alimentando a ciascuna delle quattro celle ancora aperte il mercurio e la salamoia con le portate sopra indicate. In particolare si è osservato che la caduta del mercurio dalle perforazioni del condotto (25) delle testate A e B avveniva sotto forma di filetti pressoché continui e relativamente grossolani, mentre la stessa caduta si presentava come dispersione piuttosto fine di filetti e gocce con tuttavia una certa tendenza a coalescere in filetti più grossolani nel caso della testata C ed infine come dispersione stabile di filetti e gocce fini nel caso della testata D.

Le quattro celle sono state quindi avviate e dopo un periodo di assestamento di alcuni giorni sono state rilevate le temperature tramite le varie termocoppie installate con i seguenti risultati:

- Cella equipaggiata con testata A - Temperatura del mercurio nella tubazione di adduzione: 120°C e in 35: 116°C, temperatura della salamoia nella tubazione

M

di alimentazione: 60°C e in 34: 62°C, temperatura della salamoia in uscita cella: 90°C

- Cella equipaggiata con testata B - Temperatura del mercurio nella tubazione di adduzione: 119°C e in 35: 99°C, temperatura della salamoia nella tubazione di alimentazione: 60°C e in 34: 70°C, temperatura della salamoia in uscita cella: 89°C
- Cella equipaggiata con testata C - Temperatura del mercurio nella tubazione di adduzione: 118°C e in 35: 90°C, temperatura della salamoia nella tubazione di alimentazione: 60°C e in 34: 74°C, temperatura della salamoia in uscita cella: 88°C
- Cella equipaggiata con testata D - Temperatura del mercurio nella tubazione di adduzione: 122°C e in 35: 90°C, temperatura della salamoia nella tubazione di alimentazione: 60°C e in 34: 76°C, temperatura della salamoia in uscita cella: 91°C

Dopo 13 mesi di esercizio il funzionamento delle 4 celle è stato interrotto e si è proceduto al controllo dello stato di conservazione del rivestimento delle testate di entrata.

La testata A ha mostrato lo sfarinamento superficiale comunemente notato con le convenzionali testate di entrata a secco operanti con mercurio a temperature sostanzialmente superiori a 90°C e il caratteristico solco, profondo in questo caso circa 1,5 millimetri, lungo la periferia della testata nella zona di menisco fra mercurio e parete laterale. Questo stato di conservazione permette di prevedere una vita residua di poco superiore a 2 anni.

La testata B è risultata interessata da uno sfarinamento del tutto marginale, mentre il solco perimetrale si è ridotto ad una semplice fascia con colorazione



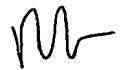


diversa da quella della superficie circostante. In linea di principio per questa testata è prevedibile una vita operativa certamente superiore alla durata media di circa 3 anni tipica delle convenzionali testate di entrata a secco.

La testata C è apparsa agli operatori molto ben conservata, senza tracce significative di sfarinamento e con solo una leggera fascia discontinua di colorazione diversa da quella del materiale circostante, mentre la testata D si presentava all'esame visuale come praticamente invariata rispetto alla situazione del primo avviamento. Per entrambe le testate C e D è pertanto pronosticabile una vita operativa di gran lunga superiore alla durata media di 3 anni delle convenzionali testate di entrata a secco.

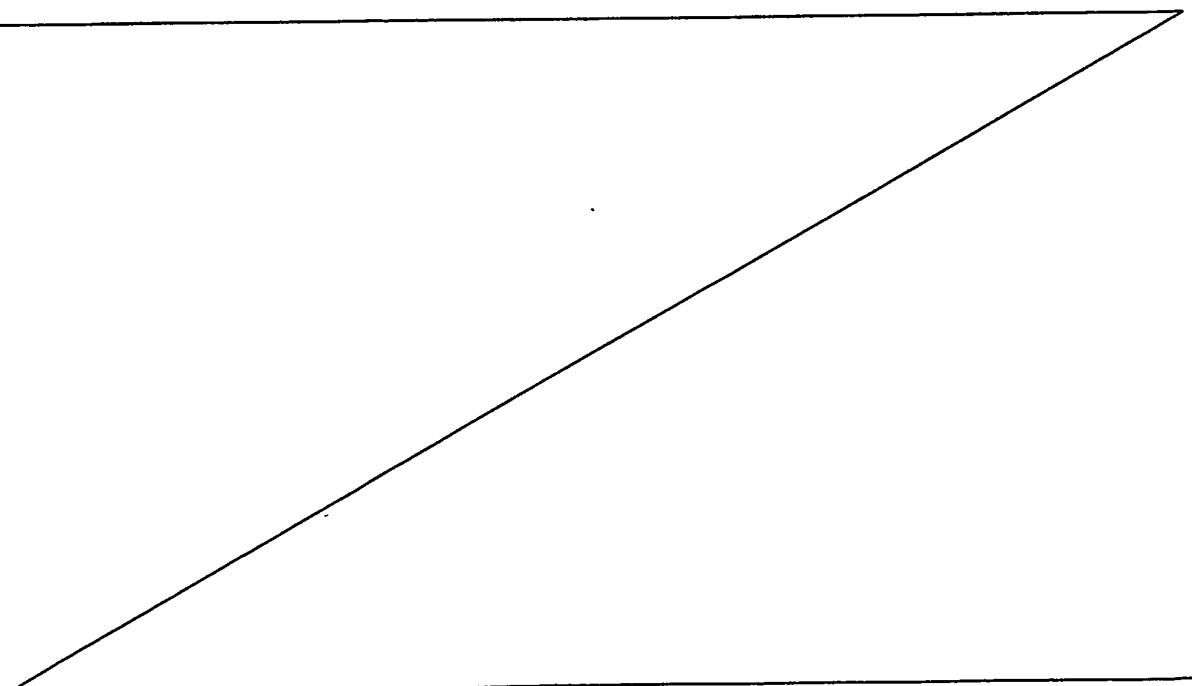
Il risultato positivo verificato con la sperimentazione delle testate B e soprattutto C e D è senza dubbio attribuibile alla forte riduzione di temperatura del mercurio che si viene a trovare in contatto con il rivestimento. La riduzione di temperatura è a sua volta dovuta al molto più efficiente scambio termico fra mercurio e salamoia all'interno del dispositivo dell'invenzione. In particolare, la più elevata efficienza è il risultato della concorrenza del frazionamento del mercurio in fine dispersione particolarmente stabile nel caso della testata D e del maggiore livello di salamoia attraverso il quale cade la dispersione di mercurio, con la conseguenza complessiva di un aumento sia del tempo di contatto sia della superficie di scambio termico. Lo scambio termico è soprattutto efficiente con l'adozione del vassoio con bordo dotato di una molteplicità di aperture della testata C e in ancora di più con il tipo di vassoio della testata D caratterizzato da doppia molteplicità di aperture che come visto stabilizza la dispersione del mercurio in caduta.

Il risultato deludente della testata A è evidentemente causato dalla mancanza di uno dei due fattori di successo delle testate B, C e D: nella testata A, infatti, dove il



dispositivo dell'invenzione si riduce al solo condotto perforato di distribuzione, il livello di salamoia è piuttosto basso come accade nelle convenzionali testate di entrata e pertanto il tempo di contatto del mercurio con la salamoia è assai ridotto. Ne consegue un modesto scambio termico che diminuisce la temperatura del mercurio solo marginalmente.

Un vantaggio collaterale dell'invenzione, in particolare quando praticata con l'impiego delle testate di tipo B, C e D, è rappresentato dai livelli di temperatura con i quali mercurio e salamoia entrano nella cella: questi livelli permettono di realizzare lungo la cella una distribuzione longitudinale di temperatura molto più uniforme di quanto accade nelle celle equipaggiate con le convenzionali testate di entrata. Il profilo moderato di temperatura si riflette a sua volta in una distribuzione della densità di corrente fisiologicamente migliore, e quindi in una più facile regolazione automatica del funzionamento con allungamento della durata media degli anodi.





RIVENDICAZIONI

1. Testata di entrata per cella cloro-alcali a catodo di mercurio operante a secco comprendente una tubazione di alimentazione della salamoia, una feritoia per l'ingresso di mercurio di riciclo ed almeno un dispositivo interno di scambio termico fra detta salamoia di alimentazione e detto mercurio di riciclo.
2. La testata della rivendicazione 1 che inoltre comprende un deviatore per la formazione di un film mobile di mercurio a spessore predefinito.
3. La testata della rivendicazione 1 o 2 ove detto almeno un dispositivo interno comprende un primo elemento di dispersione di detto mercurio di riciclo.
4. La testata della rivendicazione 3 ove detto almeno un dispositivo interno comprende un secondo elemento per l'innalzamento del livello di detta salamoia di alimentazione.
5. La testata di una delle rivendicazioni precedenti ove detto dispositivo interno di scambio termico è formato da elementi costruiti o rivestiti di un materiale chimicamente resistente alle condizioni di esercizio di una cella cloro-alcali, optionalmente scelto nel gruppo che comprende il titanio e le sue leghe, le materie plastiche perfluorurate, il policiclopentadiene, il polivinilidenfluoruro, il policlorotrifluoroetilene.
6. La testata di una delle rivendicazioni da 3 a 5 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è costituito da un distributore cilindrico orizzontale dotato di perforazioni lungo la generatrice inferiore.
7. La testata della rivendicazione 4 o 5 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è costituito da un vassio orizzontale provvisto di bordo rialzato.
8. La testata della rivendicazione 7 ove detto bordo rialzato è provvisto di

M

almeno una molteplicità di aperture superiori.

9. La testata della rivendicazione 8 ove dette aperture superiori hanno una sezione di passaggio di forma triangolare.

10. La testata della rivendicazione 8 ove detto bordo è provvisto di una duplice molteplicità di aperture rispettivamente superiori e inferiori, optionalmente con sezione di passaggio triangolare.

11. La testata di una della rivendicazioni da 3 a 10 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è connesso ad una parete di detta testata e detta feritoia è sigillata.

12. La testata di una della rivendicazioni da 3 a 10 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è connesso a un tubo coassiale interno alla tubazione di alimentazione della salamoia e detta feritoia è sigillata.

13. La testata di una della rivendicazioni da 3 a 10 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è connesso a un tubo collegato a detta feritoia.

14. La testata di una della rivendicazioni da 4 a 13 ove detto secondo elemento per l'innalzamento del livello della salamoia è una scatola provvista di stramazzo.

15. La testata della rivendicazione 14 ove detta scatola è provvista di uno smorzatore della caduta della salamoia che fluisce sopra detto stramazzo.

16. La testata di una della rivendicazioni da 4 a 15 ove che detto secondo elemento per l'innalzamento del livello è connesso alla tubazione di alimentazione della salamoia.

17. La testata di una della rivendicazioni da 4 a 16 ove detto primo elemento di dispersione del mercurio è inserito all'interno di detto secondo elemento per l'innalzamento del livello.

18. La testata della rivendicazione 17 ove detto primo elemento di dispersione



del mercurio è situato al di sotto del livello della salamoia in detto secondo elemento.

19. La testata della rivendicazione 14 o 15 ove la parete di fondo di detta scatola per l'innalzamento del livello è dotata di uno o più condotti per lo scarico del mercurio contenenti al loro interno un livello di mercurio.

20. La testata della rivendicazione 19 ove detti uno o più condotti sono costruiti o rivestiti con materiale elettricamente non conduttivo e chimicamente inerte.

21. La testata di una delle rivendicazioni precedenti caratterizzata dal fatto di essere costruita in materiale metallico dotato di un rivestimento in ebanite o gomma, o di materiale non metallico.

22. La testata di una delle rivendicazioni precedenti ove detto dispositivo interno di scambio termico è elettricamente isolato dalla cella cloro-alcali.

23. Cella di elettrolisi cloro-alcali a catodo di mercurio che comprende la testata di entrata di una delle rivendicazioni precedenti.

24. Processo di elettrolisi di salamoia per la produzione di cloro e soda o potassa caustica, che comprende l'uso della cella della rivendicazione 23.

25. Il processo della rivendicazione 24 ove la distribuzione longitudinale di temperatura in detta cella è uniforme.

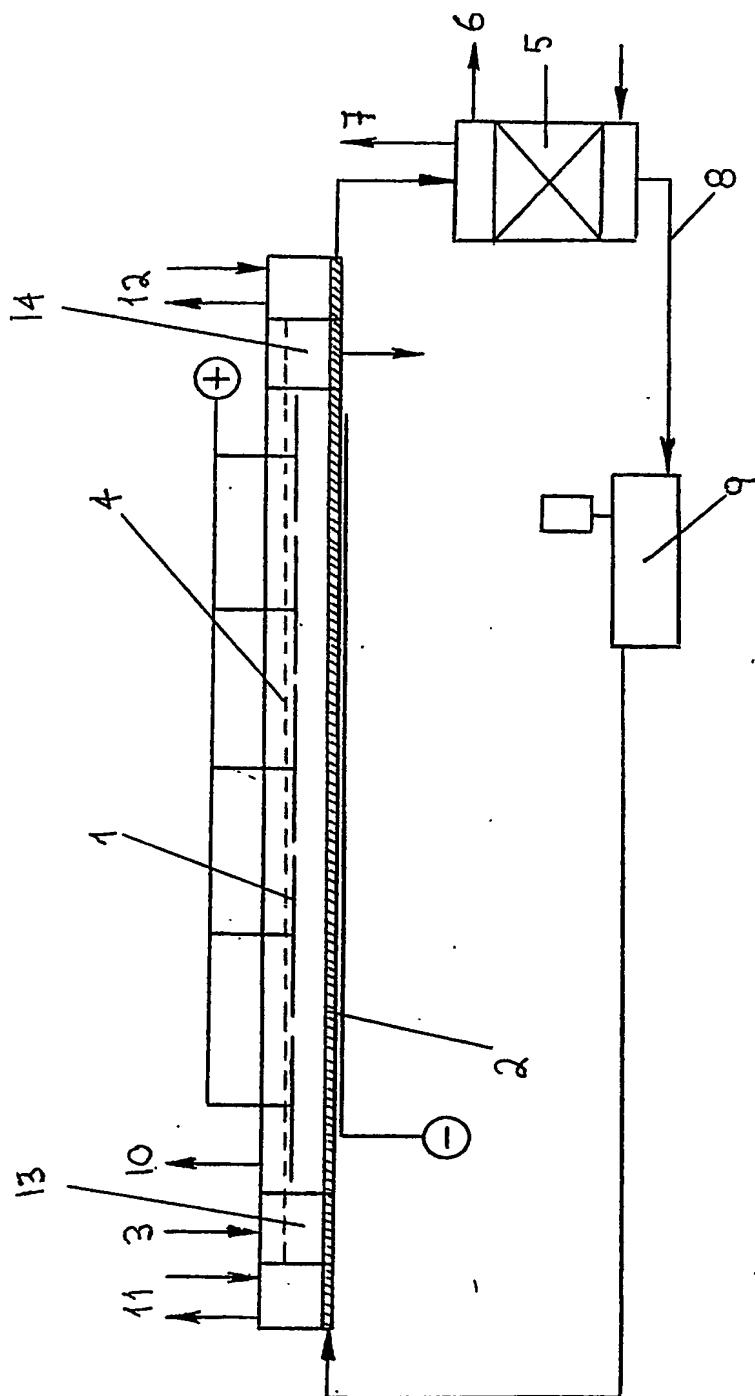
26. Testata di entrata per cella cloro-alcali a catodo di mercurio sostanzialmente come descritto con riferimento alle figure allegate.

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

n. C

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato





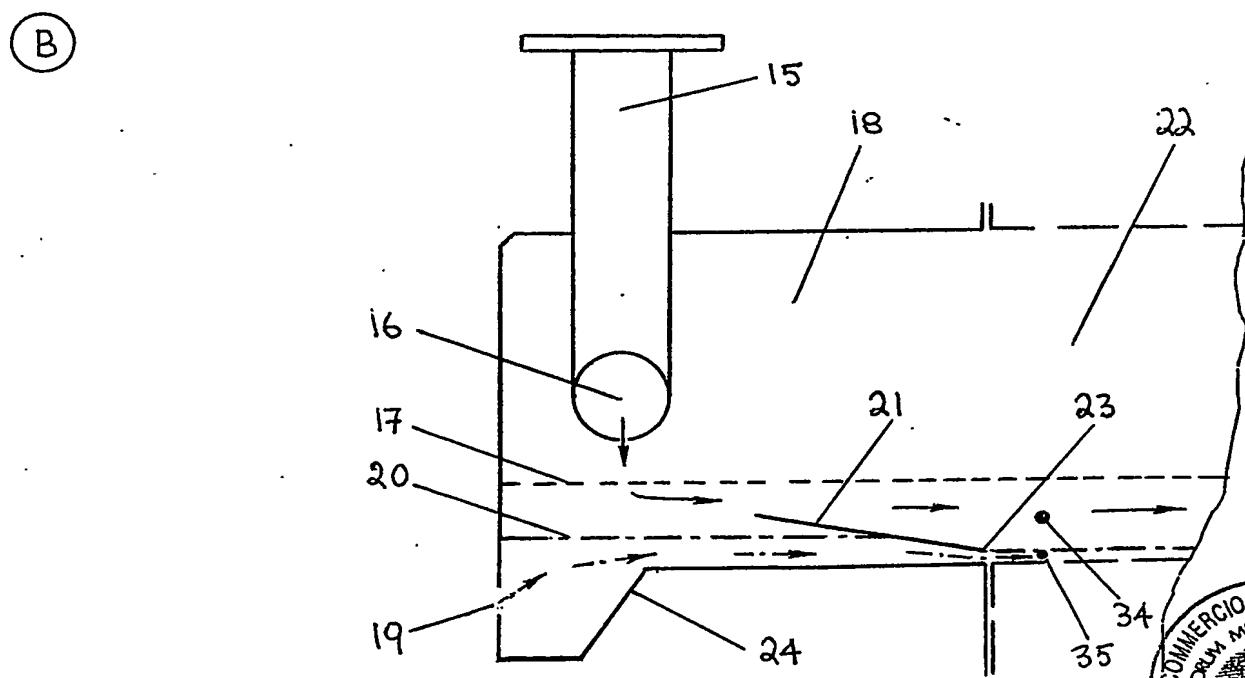
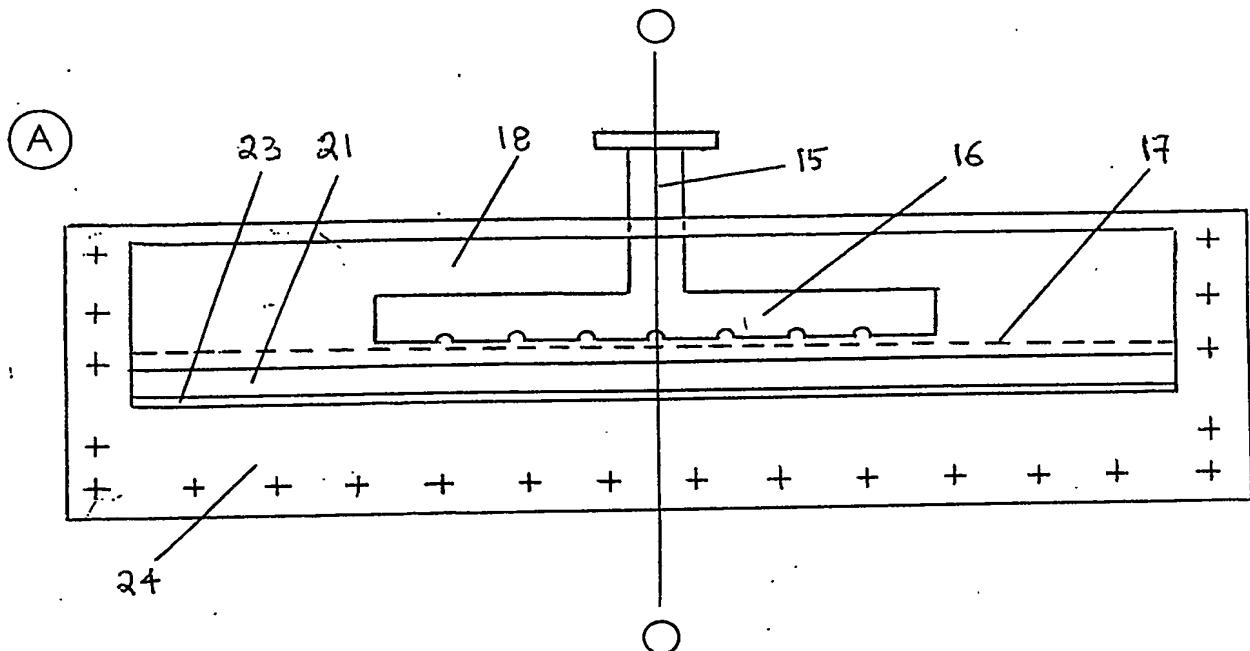
MI 2003A002040



DE NORA ELETTRODI S.p.A.
Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

N. Gazzaniga

FIG. 1



MI 2003 A 002040

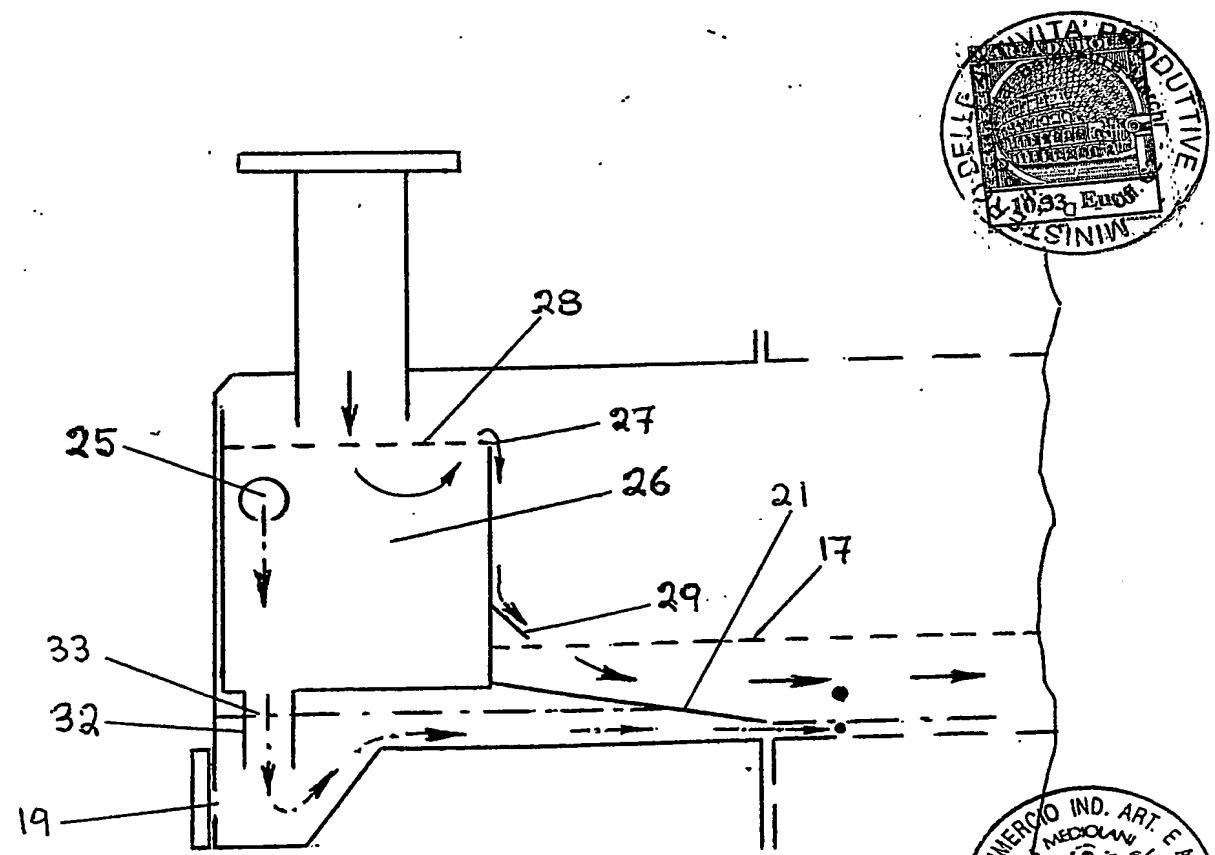
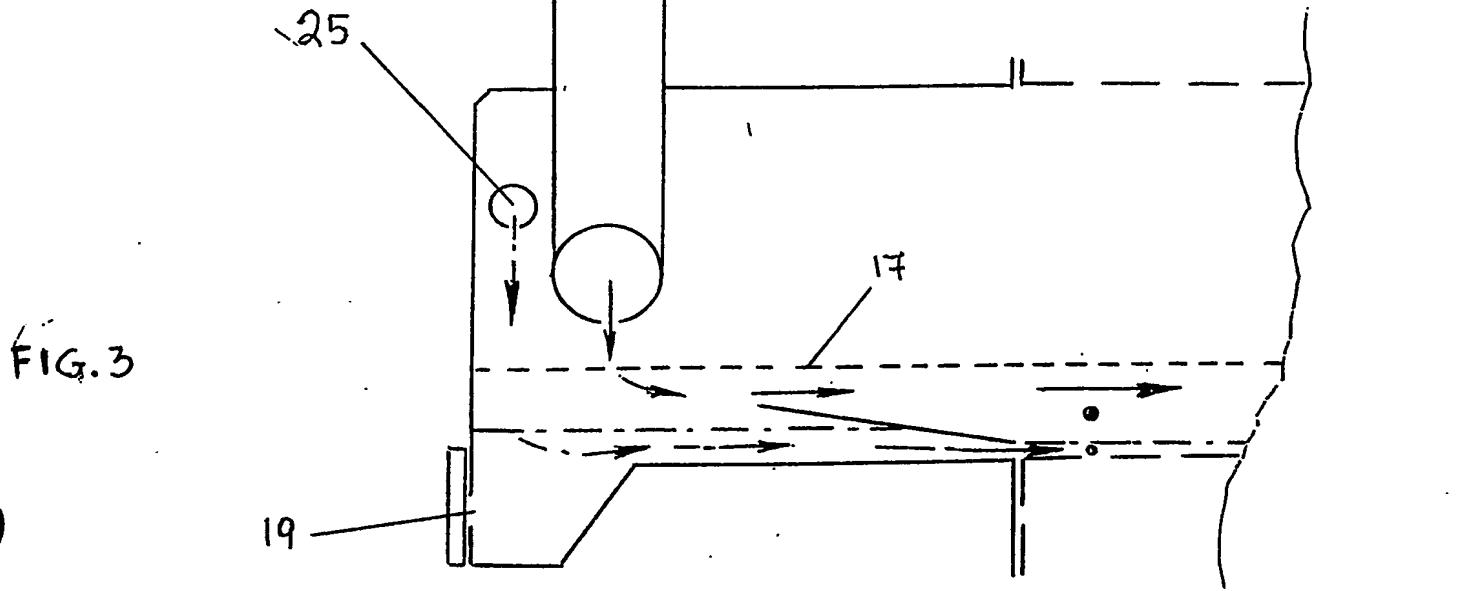


DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

R. Gazzaniga

FIG. 2



MI 2003 A 002040

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

n. C



FIG. 5

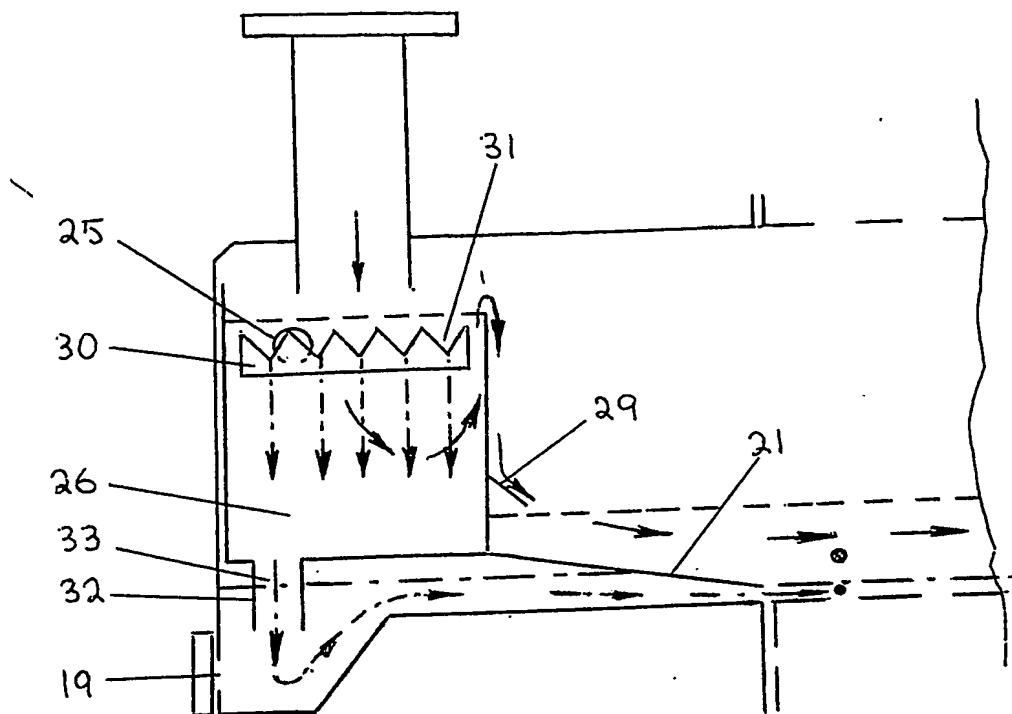
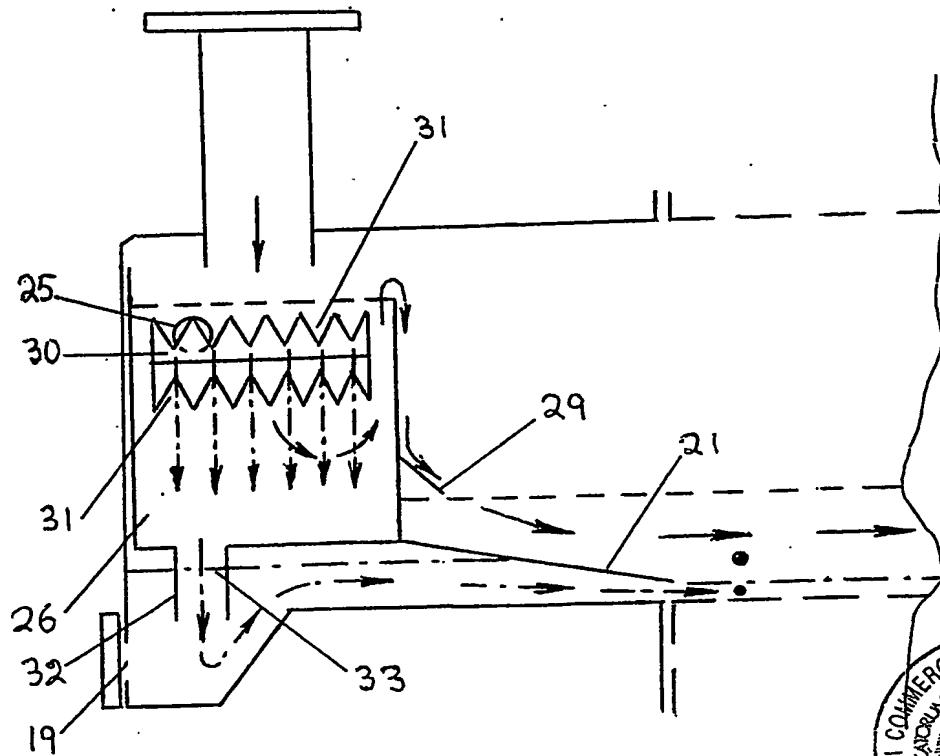


FIG. 6



DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Renato Gazzaniga, Amministratore Delegato

n. C

20034002040